Beiträge zur Entscheidung

der

Stellungsfrage

in der

aromatischen Gruppe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

Universität Tübingen,

vorgelegt

von

Ernst Mager
aus Herrenberg.

Tübingen,
Druck von Ludwig Friedrich Fues.
1875.

Die Untersuchungen, von welchen ich hier zu berichten habe, unternahm ich auf den Rath des Herrn Prof. Dr. Fittig, der mich dabei fortwährend durch seine eingehende Theilnahme unterstützte, wofür ich diesem, meinem hochverehrten Lehrer, wie für alle mir durch ihn zu Theil gewordene wissenschaftliche Anregung meinen tiefgefühlten Dank ausspreche.

Seitdem Kekulé [1]) in seiner Abhandlung „über die Constitution der aromatischen Verbindungen“ gezeigt, dass alle sogenannten aromatischen Verbindungen sich von einem einzigen Kohlenwasserstoff, dem Benzol $C^6 H^6$ ableiten, und zugleich eine Hypothese über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffgases aufgestellt hat, welche in einfacher Weise Aufschluss gibt über die Constitution der isomeren Körper dieser Gruppe, ist die Erforschung der relativen Stellung der in das Benzol eintretenden Seitenketten vielfach zum Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gemacht worden.

Diese Erforschung kann sich entweder nur darauf erstrecken, dass man festzustellen sucht, welchen andern Verbindungen derselben Ordnung ein Benzolderivat in Bezug auf die Stellung der Seitenketten entspricht — Bestimmung der Zusammengehörigkeit — oder man kann die durch Zahlen ausdrückbare relative Stellung in einzelnen Derivaten oder ganzen Reihen bestimmen wollen — definitive Ortsbestimmung —.

Körner, der sich zuerst mit der Zusammen-

---

1) Annalen 137, 121.

gehörigkeit der Benzolderivate beschäftigte, wählte zur Unterscheidung der drei Reihen isomerer Disubstitutionsproducte die Namen Ortho, Meta und Para. Als Ausgangspunkt nahm er die 3 Jodphenole Ortho-, Meta-, und Parajodphenol an, stellte alle Disubstitutionsproducte, welche sich in eins dieser Jodphenole überführen oder daraus darstellen liessen, mit dem entsprechenden Jodphenol zusammen und bezeichnete sie demgemäss als Ortho-, Meta- oder Paraverbindungen.

Diese Namen standen aber in keiner Beziehung zu den Plätzen der im Benzol befindlichen Seitenketten, sondern dienten nur dazu, die in eine Reihe gehörigen, in einander überführbaren Derivate zu bezeichnen.

Als später durch die Arbeiten Fittig's [1]) über das Mesitylen, Gräbes [2]) Arbeiten über Naphtalin bestimmte Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Stellung gegeben waren, wurde ziemlich allgemein in den Orthoverbindungen die Stellung 1:2, in den Metaverbindungen die Stellung 1:3 und in den Paraverbindungen die Stellung 1:4 angenommen, und als Stützpunkte die drei Phtalsäuren gewählt. Phtalsäure = Ortho, Isophtalsäure = Meta, und Terephtalsäure = Para.

---

1) Ann. 141, 129. 147, 1. 42. 292. 150, 323.
2) Ann. 149, 1.

Gräbes Überführung des Naphtalins in Phtalsäure machte die benachbarte Stellung der Carboxylgruppen sehr wahrscheinlich, der Isophtalsäure kann, da Fittig dieselbe aus dem Mesitylen, in welchem die Methylgruppen die Stellung 1:3:5 haben, erhielt, nur die Stellung 1:3 zukommen, der Terephtalsäure bleibt nur die Stellung 1:4, und Ladenburg [1]) hat auch für die Paraoxybenzoësäure, und somit für die Terephtalsäure aus den Versuchen von Hübner und Petermann [2]) diese Stellung nachgewiesen.

Über die Constitution der Dioxybenzole waren die Ansichten der Chemiker sehr getheilt, weil widersprechende Angaben vorlagen.

Gräbe nahm das Hydrochinon als 1:2, Brenzkatechin als 1:3 und Resorcin als 1:4 Verbindung an; allein directe Beweise für diese Annahme waren nicht vorhanden.

Nur die Parastellung des Resorcins schien bewiesen wegen seines Zusammenhangs mit der Terephtalsäure.

Irelan [3]) hatte aus Brombenzolsulfosäure und Garrick [4]) aus Benzoldisulfosäure durch Destil-

1) Berl. Ber. II, 142.
2) Ann. 149, 129.
3) Zeitschr. f. Ch. 1869, 164.
4) Zeitschr. f. Ch. 1869, 549.

lation mit KCN Terephtalsäure erhalten und beim Schmelzen mit KOH liefern beide Säuren Resorcin.

Dagegen erhielten Petersen und Bähr-Prädari [1]) aus Parachlorphenol Hydrochinon (und daneben in kleiner Menge Resorcin), während Faust [2]) nur Resorcin fand.

Petersen [3]) sprach zuerst die Ansicht aus, dass Hydrochinon sei eine Paraverbindung, das Brenzkatechin gehöre der Ortho-, und das Resorcin der Metareihe an, brachte noch weitere Belege für diese Annahme in einer spätern Abhandlung [4]) bei, und eine grosse Anzahl neuerer Untersuchungen machen diese Ansicht sehr wahrscheinlich.

So ist es besonders Wursters [5]) und Salkowskys [6]) Beweis der Metastellung des Dinitrobenzols, Salkowskys [7]) Überführung des, bei 114° schmelzenden, der Parareihe angehörenden Nitrophenols, in Hydrochinon, und die von Griess [8]) ausgeführte

---

1) Ann. 157, 129.
2) Berl. Ber. VI, 1022.
3) Berl. Ber. VI, 368.
4) Berl. Ber. VII, 58.
5) Ann. 176, 145.
6) Berl. Ber. VII, 373.
7) Berl. Ber. VII, 1008.
8) Berl. Ber. VII, 1223.

Feststellung der Constitution der drei Phenylendiamine.

Weiteren Aufschluss über die Constitution der Dioxybenzole zu bekommen und zugleich dieselben Reactionen vom Benzol bis zu den Dioxybenzolen in allen drei Reihen nebeneinander genau zu studiren, und dabei namentlich auf den Verlauf der Reactionen und die etwa gebildeten Nebenproducte sorgfältig Rücksicht zu nehmen, war der Zweck vorliegender Arbeit.

Es wurden zuerst die drei Bromnitrobenzole, dann die Bromaniline, Bromphenole und aus diesen die Dioxybenzole dargestellt.

Dieser Weg versprach sichere Anhaltspunkte zur Ortsbestimmung der Dioxybenzole zu geben, denn nur dann kann mit Sicherheit über die Constitution eines aromatischen Körpers geurtheilt werden, wenn von drei isomeren Körpern drei analoge Übergänge vorliegen.

I. Parareihe.

Als Ausgangspunkt für die Para- und Orthoverbindungen diente das Brombenzol; beim Nitriren entstehen daraus zwei isomere Bromnitrobenzole.

Zinke und Walker[1]) zeigten, dass bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,5 spez. Gewicht, und Nitriren bei einer Temperatur von 90—95° die besten Resultate erhalten werden, und auf diese Weise stellte ich die beiden Verbindungen auch dar.

Bromnitrobenzol.

Monobrombenzol wurde nach und nach in erwärmte Salpetersäure eingetragen, nach beendigter Reaction die Masse in Wasser gegossen und ausgewaschen.

Die Trennung beider Verbindungen geht ziemlich leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol; die Orthoverbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und bleibt daher in der Mutterlauge, während die schwerlösliche Paraverbindung zuerst auskrystallisirt.

Aus den ersten Krystallisationen erhielt ich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reines Parabromnitrobenzol.

Es bildet lange, fast farblose haarfeine Nadeln, und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Die reine Verbindung schmilzt genau bei 126 — 127° und siedet bei 255—256°.

---

1) Berl. Ber. V, 114.

Bromanilin.

Das Bromanilin enthielt ich auf die von Hübner und Alsberg [1]) angegebene Methode.

Nitrobrombenzol wurde in ein Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinn und Salzsäure nach und nach eingetragen, und nachdem alles Bromnitrobenzol in Bromanilin übergeführt war, vom ungelöst gebliebenen Zinn abfiltrirt. Dann wurde das Filtrat mit Natronlauge übersättigt, und die freie Base mit Wasser aus einer kupfernen Blase abdestillirt.

Im Destillat scheidet sich das Bromanilin zuerst als Öl aus, erstarrt aber bald.

Das Bromanilin wurde nun in verdünntem Alkohol gelöst, es krystallisirt daraus in gut ausgebildeten regulären Octaëdern. Sein Schmelzpunkt ist 63°.

Der Siedepunkt dieses Bromanilins konnte nicht bestimmt werden, da es sich beim Erhitzen zersetzt, auch Hübner und Alsberg machten darauf aufmerksam.

Es schmilzt zuerst beim Erhitzen zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die sich dann plötzlich violettblau färbt; später destillirt eine farblose

1) Ann. 156, 312.

Flüssigkeit über, es setzen sich im Hals des Destillationsgefässes Krystalle an, und als Rückstand bleibt eine dunkle Masse, die sich in Alkohol mit blauer Farbe löst.

Fittig und Büchner, welche die Zersetzung des Parabromanilins studirten, fanden, dass die dabei überdestillirende Flüssigkeit hauptsächlich aus Anilin, und die Krystalle aus Di- und Tribromanilin bestehen.

Aus den Mutterlaugen des Bromanilins krystallisirt noch eine andere Base in langen Nadeln, sie scheidet sich meist zuerst flüssig aus (als concentrirte alkoholische Lösung).

Von dem octaëdrischen Bromanilin lässt sie sich leicht trennen und rein erhalten. Ihr salzsaures Salz wird durch viel Wasser zersetzt [1]) und die freie Base ist sehr flüchtig. Säuert man daher die Mutterlauge des Bromanilins mit Salzsäure an, und destillirt mit viel Wasser, so geht diese Base mit den Wasserdämpfen über, während reines salzsaures Bromanilin zurückbleibt.

Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser bekommt man dieses Nebenproduct rein. Es krystallisirt aus Wasser in langen farblosen, am

---

1) Das salzsaure Bromanilin ist durch Wasser nicht zersetzbar.

Licht unveränderlichen Nadeln, die bei 69—69,5° schmelzen.

Hübner und Alsberg glaubten, diese Verbindung sei Bromnitroamidobenzol, Fittig und Büchner haben aber gezeigt, dass es Chlorbromanilin [$C^6 H^3 Cl Br (NH^2)$] ist.

Bromphenol.

Das reine Bromanilin wurde mit wenig Salpetersäure übergossen, um es in salpetersaures Salz zu verwandeln, und in die breiige, in Eiswasser stehende Masse so lange salpetrige Säure geleitet, bis alles gelöst war.

Hierauf wurde aus dieser Lösung durch absoluten Alkohol und Äther die Diazoverbindung in krystallisirtem Zustand ausgefällt, die Krystalle in Wasser gelöst, und die Lösung zum Sieden erhitzt. Bei dieser Behandlung schied sich sehr viel Harz aus und es destillirte neben dem Bromphenol ein fester gelber Körper über, der im kalten Wasser schwer, leichter im heissen löslich ist. Den Schmelzpunkt dieser durch Umkrystallisiren gereinigten Verbindung fand ich bei 88°, es ist derselbe, den Hübner und Brenken für Monobromnitrophenol angeben. Es wirkt hier also schon die verdünnte Salpetersäure substituirend auf das gebildete Bromphenol ein.

Das vom Bromnitrophenol abfiltrirte Destillat schüttelte ich mit Äther aus, erhielt aber nur wenig und unreines Bromphenol.

Da also die Zersetzung der salpetersauren Diazoverbindung nicht glatt vor sich geht, wurde ein Versuch mit dem schwefelsauren Salz gemacht, und mit diesem auch ein besseres Resultat erhalten. Die schwefelsaure Diazoverbindung ist sehr zerfliesslich, die Zersetzung derselben mit Wasser geht zwar langsamer vor sich, als beim salpetersauren Salz, verläuft aber weit besser. Es findet keine Harzabscheidung statt und es bildet sich nur Bromphenol, das sich grösstentheils als dunkles Öl ausscheidet.

Die wässerige Flüssigkeit wurde daher direct sammt dem darunter befindlichen Öl mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestillirt.

Als Rückstand blieb eine dicke braune Flüssigkeit, die durch zweimalige Destillation gereinigt wurde.

Beim erstmaligen Destilliren entwickelte sich Bromwasserstoffsäure, die wohl durch Zersetzung eines Nebenproduktes entstanden war, denn als das Destillat, nachdem es über Schwefelsäure und Ätzkalk gestanden hatte, nochmals destillirt wurde, fand keine Bromwasserstoffentwicklung mehr statt. Das Destillat gieng zwischen 233—240°

über und wurde in zwei Portionen von 233—235° und von 235—240° aufgefangen.

Die letzte Portion erstarrte beim Abkühlen, die krystallinische Masse wurde abgepresst und durch abermalige Destillation gereinigt.

Aus dem ersten Destillat schieden sich beim Stehen über Schwefelsäure farblose, durchsichtige, wahrscheinlich monokline Krystalle aus.

Der Schmelzpunkt dieses Bromphenols ist bei 63—64°, es lässt sich fast unzersetzt destilliren und gieng vom ersten bis zum letzten Tropfen constant bei 238° über.

Mit Wasser übergossen ändert sich die reine Verbindung nicht, schmilzt jedoch unter Wasser schon durchs Erwärmen mit der Hand, erstarrt aber sofort wieder beim Abkühlen des Gefässes mit Wasser von Zimmertemperatur.

Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind die gleichen, we sie Hübner für das von ihm aus Bromsalicylsäure und auch aus Phenol dargestellte Bromphenol beschrieben hat.

Dioxybenzol.

Zur Darstellung des Dioxybenzols wurde das reine Bromphenol mit Kalihydrat und wenig Wasser bei möglichst niedriger Temperatur ge-

schmolzen. Zuerst schied sich dabei ein gelber Körper aus, dann wurde die Schmelze klar, und eine herausgenommene Probe löste sich in Salzsäure klar und ohne Abscheidung von unzersetztem Bromphenol auf.

Hierauf wurde die Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, dann mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und der Äther abdestillirt.

Es blieb eine braune, dicke Flüssigkeit zurück, die über Schwefelsäure erstarrte. Der Versuch, durch Sublimation daraus reines Dioxybenzol zu erhalten, hatte nicht den gewünschten Erfolg.

Dagegen erwies es sich praktisch, die unreine Verbindung zuerst zu destilliren, und dann aus Benzol umzukrystallisiren. Bei der Destillation ging zuerst eine, bald erstarrende, später eine geringe Menge einer dicken, an der Luft Wasser anziehenden Flüssigkeit über, welch letztere auch über Schwefelsäure nur theilweise fest wurde. Das erstarrende Destillat bestand nur aus Resorcin. Dieses wurde nun aus reinem wasserfreien Benzol umkrystallisirt.

Beim Erwärmen löst es sich ziemlich leicht darin auf und krystallisirt beim Erkalten in grossen durchsichtigen, farblosen Nadeln.

Zur Reinigung des Resorcins ist das Umkry-

stallisiren aus Benzol das beste Mittel, selbst unreines, dunkel gefärbtes Resorcin erhält man schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol farblos.

Neben Resorcin konnte weder Hydrochinon noch Brenzkatechin nachgewiesen werden.

Den Schmelzpunkt des auf diese Weise erhaltenen reinen Resorcins fand ich ziemlich höher, als seither angegeben ist, nämlich bei 110°.

Hlasiwetz (Annalen 130, 356) gibt ihn zu 99°, Kopp (Berl. Ber. VI, 447) zu 98—99°, Oppenheim und Vogt (Ann. Suppl. 6, 367) zu 104, Wurster und Nölting (Berl. Ber. VI, 905) zu 102° an.

Um sicher zu sein, dass wirklich Resorcin vorliege, wurde aus Galbanum dargestelltes Resorcin damit verglichen.

Beide verhielten sich ganz gleich.

Das aus Galbanum dargestellte krystallisirte aus Benzol in ganz gleichen Krystallen, wie das aus Bromphenol erhaltene. Proben von beiden, an demselben Thermometer erhitzt, schmolzen gleichzeitig. Auch mit Eisenchlorid und Bromwasser gaben beide dieselben Reactionen.

Ihre wässerige Lösung färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelviolett. Bromwasser (nach Hlasiwetz) in die, wenn auch sehr verdünnte

Lösung bis zur bleibenden Trübung getröpfelt, bewirkte die sofortige Ausscheidung nadelförmiger Krystalle von Tribromresorcin in solcher Menge, dass die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte.

Der Schmelzpunkt des Tribromresorcins ist 109°.

Es entsteht also aus Parabromphenol beim Schmelzen mit Kalihydrat nur Resorcin und daneben kein anderes Dioxybenzol.

II. Orthoreihe.

Bromnitrobenzol.

Aus den Mutterlaugen des Parabromnitrobenzols schied sich die Orthoverbindung immer als Öl aus und konnte auch durch Abkühlen nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Ich versuchte daher die Verbindung durch Destillation zu reinigen.

Aus dem bei 250—270° übergegangenen Destillat schieden sich Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einen constanten Schmelzpunkt zeigten.

Die reine Verbindung bildet schwach gelb gefärbte spiessige Krystalle, schmilzt bei 41—41,5° und siedet bei 261°.

Bromanilin.

Das Bromanilin stellte ich wie die entsprechende Paraverbindung dar, durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure, Übersättigen der Lösung mit Natronlauge und Destillation.

Das mit den Wasserdämpfen überdestillirte Bromanilin erstarrte, wie auch Hübner und Alsberg es fanden, nicht sofort, sondern erst bei starkem Abkühlen.

Es wurde daher, nachdem es zum Erstarren gebracht war, im Eishause zwischen Fliesspapier abgepresst, und um zu erfahren, was das Erstarren der direct erhaltenen Base bei gewöhnlicher Temperatur verhindere, das zum Abpressen benützte Papier mit Wasser destillirt. Es gieng mit den Wasserdämpfen eine flüssig bleibende Base über.

Diese wurde in verdünnter überschüssiger Salzsäure in der Wärme gelöst; beim Erkalten krystallisirte ein im Wasser leicht, in verdünnter Salzsäure schwer lösliches Salz aus. Beim Eindampfen der Mutterlauge wurde noch mehr von diesem Salz erhalten.

Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes wurde durch Ammoniak eine, sofort bei einer Temperatur von 25° erstarrende Base ausgeschieden. Es war reines Orthobromanilin.

Später krystallisirte aus der Mutterlauge des salzsauren Bromanilins ein ganz anders aussehendes salzsaures Salz in kleiner Menge. Ammoniak fällte daraus eine flüssig bleibende Base; die wohl isomerisch ist mit der bei der Bereitung des Parabromanilins entstehenden chlorhaltigen Base.

Das reine Orthobromanilin krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 31—31,5° und lässt sich ohne Zersetzung destilliren, wodurch es sich wesentlich von der Paraverbindung unterscheidet. Es siedet genau bei 229°.

Bromphenol.

Zur Darstellung des Bromphenols verwandelte ich das reine Orthobromanilin in schwefelsaures Diazobrombenzol, schied dieses Salz durch Alkohol und Äther aus seiner Lösung in krystallisirtem Zustand ab, und zersetzte es dann durch Erwärmen mit Wasser. Es ist bei dieser Zersetzung sehr darauf zu achten, dass die Temperatur nicht zu rasch steigt; erhitzt man rasch, so bilden sich viel harzige Nebenprodukte, und man erhält nur wenig Bromphenol.

Ich erwärmte langsam und destillirte das Bromphenol gleich mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat extrahirte ich mit Äther und destillirte dann den Äther ab, die rückständige concen-

trirte ätherische Lösung entwässerte ich hierauf mit reinem Chlorcalcium und erhielt daraus durch zweimalige Destillation das reine Bromphenol.

Das Orthobromphenol ist eine fast farblose, etwas gelbliche Flüssigkeit, die einen höchst unangenehmen, lange anhaftenden Geruch besitzt. Wiederholte Versuche, es durch Abkühlen in festem Zustand zu erhalten, blieben erfolglos.

Es siedet bei 194—195°.

Dioxybenzol.

Das reine Bromphenol wurde mit Kalihydrat unter Zusatz von etwas Wasser so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich klar in Salzsäure löste. Um die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen, war so viel Wasser zugegeben, dass die Masse nach dem Erkalten nicht hart wurde, sondern nur teigig erstarrte.

Die Schmelze wurde sodann in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, das Dioxybenzol mit Äther ausgezogen, der Äther abdestillirt, und der dabei erhaltene Rückstand sublimirt. Das Sublimat gab mit Eisenchlorid Brenzkatechinreaction, es färbte sich intensiv grün damit.

Der Schmelzpunkt der Verbindung war aber kein constanter, wesshalb sie zur Reinigung mehr-

mals aus Benzol umkrystallisirt wurde. Die erhaltenen Krystalle erwiesen sich jedoch bei näherer Untersuchung unerwartet als reines Resorcin. Das Brenzkatechin musste noch in den Mutterlaugen sein; ich dampfte diese auf dem Wasserbad ein, löste den Rückstand in Wasser und setzte zu der Lösung essigsaures Blei. Dieses fällt nur das Brenzkatechin, und kann daher als Trennungsmittel desselben von isomeren Verbindungen benützt werden.

Es entstand auf den Zusatz des essigsauren Bleis ein flockiger Niederschlag, dieser wurde auf einem Filter gesammelt, dann durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die Lösung vom schwefelsauren Blei abfiltrirt, das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet, und der Rückstand aus wenig Benzol umkrystallisirt.

Die so erhaltenen Krystalle zeigten deutliche Brenzkatechinreaction.

Eine Schmelzpunktbestimmung von diesem Brenzkatechin zu machen, war nicht möglich, da die Menge desselben so gering war, dass es nur zu einigen Reactionen ausreichte.

Das reine Orthobromphenol liefert demnach beim Schmelzen mit Kalihydrat ein Gemenge von Resorcin und Brenzkatechin und ersteres tritt als Hauptprodukt auf.

III. Metareihe.

Bromnitrobenzol.

Das Metabromnitrobenzol wurde nach der Griess'schen Methode bereitet.

Benzol wurde in ein Gemisch von Schwefelsäure (2 Th.) und Salpetersäure (1 Th.) eingetragen, bis keine Reaction mehr stattfand und die Mischung hierauf znm Sieden erhitzt. Nachdem das Gemisch erkaltet war, wurde es in Wasser gegossen, ausgewaschen, und das abgeschiedene Dinitrobenzol aus Alkohol umkrystallisirt.

Um das Dinitrobenzol in Metanitranilin umzuwandeln, wurde es in Alkohol gelöst, mit concentrirtem Ammoniak übergossen, erwärmt, und so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis derselbe nicht mehr absorbirt wurde und Salzsäure kein Dinitrobenzol mehr fällte. Nach beendigter Reaction wurden Alkohol und Ammoniak verdunstet, die Masse mit Salzsäure ausgezogen, die Lösung mit Natronhydrat ausgefällt, abfiltrirt und ausgewaschen.

Das so erhaltene Metanitranilin wurde aus Alkohol umkrystallisirt, dann die reine Verbindung mit Salpetersäure zu einem Brei angerührt, und in diesen so lange salpetrige Säure geleitet, bis alles gelöst war. Die mit Alkohol und Äther ab-

geschiedene Diazoverbindung wurde in Wasser gelöst, mit Bromwasserstoffsäure versetzt, und so lange Bromwasser hinzugefügt, als Perbromid ausfiel.

Das Diazobenzolperbromid wurde hierauf abfiltrirt, mit wenig Alkohol übergossen, und gelinde erwärmt.

Wenn die Gasentwicklung begonnen hat, ist es nicht mehr nöthig, weiter zu erwärmen, die Zersetzung geht von selbst weiter und nach dem Erkalten scheidet sich das Bromnitrobenzol fast rein ab, wenn die Zersetzung nicht zu rasch vor sich gegangen ist.

Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Nitrobrombenzol rein erhalten.

Es krystallisirt in hellgelben Blättern, ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 56° und siedet bei 256,5°.

Bromanilin.

Das Metabromanilin wurde wie die Orthoverbindung dargestellt.

Es bildet eine farblose Krystallmasse, die sich am Licht schwach gelb färbt.

Ist die Verbindung rein, so erstarrt sie nach dem Destilliren, ohne mit einer Kältemischung abgekühlt zu sein schon bei einer Zimmertemperatur von 15° wieder.

Das reine Bromanilin schmilzt constant bei 18—18,5° und siedet bei 251°.

Bromphenol.

Das Metabromphenol wurde ebenso bereitet, wie die Orthoverbindung.

Die Metaverbindung unterscheidet sich aber dadurch von der Orthoverbindung, dass sie in festem Zustand erhalten werden kann.

Nach der Destillation erstarrte die Verbindung schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur allmählig. Die noch etwas gefärbte Masse wurde abgepresst, und nochmals destillirt. Das Bromphenol gieng dabei völlig farblos über und erstarrte nach kurzer Zeit zu einer harten, blättrig krystallinischen Masse, die auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure und selbst im directen Sonnenlichte farblos blieb.

Die reine Verbindung schmilzt genau bei 32—33° und siedet bei 236—236,5°. Sie riecht phenolartig, aber weit nicht so unangenehm, wie die Orthoverbindung.

Wurster und Nölting[1]) gaben den Siedepunkt dieses Bromphenols viel zu niedrig an — zu 227—229°; dieselben und ebenso Körner[2]) konn-

1) Berl. Ber. VII, 905.

2) Gazz. chim. 4, 387.

ten es nicht fest bekommen; sie haben wohl nicht die reine Verbindung unter Händen gehabt.

Eine Brombestimmung ergab folgende Zahlen:
0,1432 gr. mit Ätzkalk geglüht gaben
0,1564 gr. Ag Br = 0,0665 Br.
berechnet Br 46,24%, gefunden 46,46%.

Dioxybenzol.

Das Bromphenol wurde wie oben beschrieben durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge zersetzt.

Sobald die Reaction eintrat, fand ein lebhaftes Aufschäumen statt, und dasselbe dauerte noch fort, selbst als die Flamme entfernt war; bei den beiden andern Bromphenolen wurde diese Erscheinung nicht beobachtet.

Eine nach dem Aufhören des Schäumens herausgenommene Probe löste sich nicht ganz klar in Salzsäure, es schieden sich dunkle Öltropfen aus, allein es war kein Geruch nach Bromphenol mehr wahrzunehmen und auch nach weiterem, gelindem Erwärmen konnte keine klare Lösung in Salzsäure erhalten werden. Somit war die Reaction für beendigt anzusehen.

Die in verdünnter Salzsäure gelöste Masse wurde zur Trennung von dem ausgeschiedenen Öl filtrirt, und dann erst mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Äthers blieb eine braune syrupartige Masse, und nachdem diese ein-

mal für sich destillirt war, wurde das Destillat in heissem Benzol gelöst. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle waren nicht ganz rein, es haftete ihnen etwas von einer fremden Verbindung an; sie wurden daher noch zweimal aus Benzol umkrystallisirt.

Jetzt bestanden sie aus reinem Resorcin.

Die Benzolmutterlaugen davon verdampfte ich zur Trockene und löste den Rückstand in kaltem Wasser auf. In der filtrirten Lösung entstand auf Zusatz von essigsaurem Blei ein weisser flockiger Niederschlag. Dieser wurde mit Schwefelsäure zersetzt, und aus dem Filtrat davon wurde durch Ausschütteln mit Äther Brenzkatechin erhalten.

Das Brenzkatechin lässt sich, wie das Resorcin, durch Umkrystallisiren aus reinem wasserfreien Benzol am besten reinigen.

Es ist leichter löslich darin als dasResorcin und krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättern.

Zur Bestätigung dafür, dass diese Verbindung wirklich Brenzkatechin sei, wurde solches aus Protokatechusäure dargestellt, und mit obiger Verbindung verglichen.

Beide Körper verhielten sich durchaus gleich. Beide schmolzen constant bei 104°.

Alle drei verschiedenen Bromphenole liefern also, wie sich aus diesen Versuchen mit Sicherheit ergeben hat, beim Schmelzen mit Kalihydrat als

Hauptproduct Resorcin, Parabromphenol dieses allein, Ortho- und Metabromphenol daneben noch Brenzkatechin.

Wenn nun auch diese Untersuchung nicht zu dem anfangs beabsichtigten Resultat geführt hat, wenn auch dadurch die Constituiton der Dioxybenzole nicht bestimmt werden konnte, so ist doch mit voller Sicherheit damit bewiesen, dass das Schmelzen mit Kalihydrat ein vollständig ungeeignetes Mittel ist, um Aufschluss über die Zusammengehörigkeit aromatischer Verbindungen zu erhalten.

Zu gleichen Resultaten ist Limpricht [1]) gekommen, er erhielt aus drei verschiedenen Brombenzolsulfosäuren beim Schmelzen mit Kalihydrat nur Resorcin.

Dass die Quantität des Kalihydrats und Wassers, sowie die Temperatur und die Dauer des Schmelzens von Einfluss auf die entstehenden Producte sein können, ist gerne möglich; es dürften daher bei Wiederholung dieser Versuche unter andern Verhältnissen vielleicht etwas andere Resultate erhalten werden, allein obige Behauptung, dass das Schmelzen mit Kalihydrat ein unbrauchbares Mittel zur Ortsbestimmung ist, wird sich doch als richtig erweisen.

1) Berl. Ber. VII, 1349.